

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-262854

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 41 M 5/26				
G 03 F 7/029				
G 11 B 7/24	5 1 1	7215-5D 8305-2H	B 41 M 5/ 26	X

審査請求 未請求 請求項の数 1 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-53996	(71)出願人 000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22)出願日 平成5年(1993)3月15日	(72)発明者 佐藤 敏彦 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式 会社内

(54)【発明の名称】 光記録媒体

## (57)【要約】

【目的】 この発明は、長期間の保存の後においても記録した情報の劣化を生じず、しかも繰り返しの読み出しによっても記録した情報の劣化を生じない光記録媒体を提供することを目的とする。

【構成】 この発明の光記録媒体は、記録光及び再生光に対して透明な基板と、記録光を吸収する記録層を含む多層構造である光記録膜とを有し、前記記録層が、常温で固体であり、分解温度が300°C以下である、銅、白金、金、鉛、クロム、モリブデンまたは鉄の硫化物、酸化物、及び金属カルボニルからなる群から選択される少なくとも一種を含有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】記録光及び再生光に対して透明な基板と、記録光を吸収する記録層を含む多層構造である光記録膜とを有し、前記記録層が、常温で固体であり、分解温度が300°C以下である、銅、白金、金、鉛、クロム、モリブデンまたは鉄の硫化物、酸化物、及び金属カルボニルからなる群から選択される少なくとも一種を含有することを特徴とする光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、光記録媒体に関し、更に詳しくは、レーザーの集束ビームを用いて追記することのできる大容量記録メモリである光記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】光記録媒体は、通常、ガラス、プラスチック等の透明基板上に記録層の薄膜が形成されているディスク状の形態を有する。この光記録媒体には、記録方式及び記録層の相違から、ROM (Read Only Memory)型、WOM (Write OnlyMemory ; 追記可能型) 及び書換可能型光記録媒体等に分類することができる。

【0003】前記ROM型の光記録媒体には、記録情報は射出成形時にプレビットの形で予め透明基板上に形成されており、再生光を反射させるための金属反射膜の薄膜が形成されている。したがって、このROM型の光記録媒体は、書き換えを自在に行うことはできない。

【0004】他方、書き換えを自在に行うことのできる光記録媒体としては光磁気記録媒体、相変化型記録媒体が既に実用化され、広く用いられている。既に、フォトクロミック材料やサーモクロミック材料を用いた色素系の書換可能型光ディスクも知られている。

【0005】光磁気記録媒体では、垂直磁化膜の軸を熱磁気反転させることにより情報を記録し、カーボン効果を利用して記録情報の読み出しを行う。光磁気記録媒体の記録層は、遷移金属や稀土類金属などの合金薄膜を積層した多層構造を有する。

【0006】相変化型記録媒体では、結晶相と非結晶相との光透過率/光反射率特性の変化を利用して情報の記録再生を行う。そして、その記録材料にはTe系と非Te系があり、Te系としては、TeSe系と、TeSb系、TeAs系、TeGa系、TeC系等があり、非Te系としては、SeSb系、SeGa系等がある。

【0007】この相変化型記録媒体では、現在広く普及しているCDの光学系を使って記録再生をすることのできるメディアとして期待されてい、現在も開発が続けられている。

【0008】しかしながら、CDドライブでは、70%の反射率を確保することが必要であるのに対して、現状では20~30%程度の反射率しか達成されてい、こ

れによって現状のCDドライブをそのまま用いたシステムに使うことができないという問題点がある。

【0009】色素系の書換可能型光ディスクに用いられる色素としては、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、スクアリウム系色素、ナフトキノン系色素、アントラキノン系色素、テトラデヒドロコリン系色素、ジチオール金属錯体系色素、ジアミノ金属錯体、メロシアニン系色素、クロコニウム系色素、ビリリウム系シキソ等が知られている。

【0010】ROM型記録媒体と上記各種の書換可能型記録媒体との中間的特性を有するものとして、WOM型記録媒体がある。WOM型記録媒体では、レーザー光照射により、光学的特性(屈折率、消衰係数、位相、反射率等)を変化させて、情報の記録再生を行っている。

【0011】WOM型記録媒体である光ディスクでは、レーザー光を照射し、記録媒体を溶融蒸発させて穴を開口させることにより、情報を記録し、更に記録媒体で変化しない程度の弱いレーザー光を連続的に照射し、穴の有無を反射光の強弱で検出する方法や、反射率の高い非晶質の記録媒体にレーザー光を照射して加熱することにより相変化を生じさせ、反射率の高い結晶状態にして記録する方法の外、記録相に用いる材料として有機色素を用いた有機色素系の光ディスクが知られている。

【0012】近年ROM型記録媒体は、音楽用CDとして著しい需要の増加を示している。更に、CDはコンピュータ用のROMとしての使用が広がりつつある。データ、画像及び音声の情報を同一媒体上に記録したマルチメディアとしての実用化も既に達成されている。

【0013】このようなCDのフォーマットに沿ったコンピュータ用ROMあるいはマルチメディア機器ではCDのドライブとの共用化を図る部分が多く、ドライブ自体のコストを低く抑制することができるので、急速な普及が期待されている。それに対して、ソフトは、音楽用ソフトに比し、同一ソフトの生産ロットが小さいことから、音楽用CDと同様にプレビットをスタンパーにより基板成形時に形成し、その上に光反射膜、保護膜などを積層していくというような製造工程により作成すると、コストが高くなる。それに対し、WOM型光記録媒体を使ったROMの製造では、大量生産には向かないけれど、小ロットにおいてもコストを比較的低く抑制することができるので、このような市場における主要な記録材料として期待されている。

【0014】CD規格を満足させるためには、基板を通しての反射率が70%以上であることが必要であり、線記録速度1.2~1.4m/sで十分な変調が取れ、更に必要なレベルのトラッキング信号が得られなくてはならない。

【0015】このような条件を満たすWOM型ディスクとして有機色素系光ディスクが開発され、実用に供されているが、記録層に用いる色素の耐候性が十分でない

ので、色素の劣化を生じ、長期間の保存特性に問題がある外に、繰り返しての読み出しにおいても、読み出し用レーザー光の照射のために色素の劣化が発生するという問題がある。

【0016】更に有機系色素系では、色素が高価であるので、記録媒体のコストが高く、安価な記録媒体の供給に問題を生じている。

【0017】この発明は前記問題点を解決することを目的にする。すなわち、この発明の目的は、長期保存特性に優れ、繰り返しの読み出しによっても性能の劣化を生じることのない光記録媒体を提供することにある。

【0018】

【前記課題を解決するための手段】前記課題を解決するためのこの発明は、記録光及び再生光に対して透明な基板と、記録光を吸収する記録層を含む多層構造である光記録膜とを有し、前記記録層が、常温で固体であり、分解温度が300°C以下である、銅、白金、金、鉛、クロム、モリブデンまたは鉄の硫化物、酸化物、及び金属カルボニルポニルからなる群から選択される少なくとも一種を含有することを特徴とする光記録媒体である。

【0019】以下にこの発明について詳細に説明する。

【0020】(1) 基板

この発明の光記録媒体における基板は、記録光または再生光の透過率が85%以上であることが好ましく、かつ光学異方性の小さな材質で形成されるのであれば特に制限がない。

【0021】基板に好適な材質として、たとえば、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミドジュシ、塩化ビニル樹脂、ポリビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂等の樹脂あるいは石英ガラスなどのガラスを挙げることができる。

【0022】基板には通常、トラックやセクター位置を検出するためにグループやピットが形成されている。これらは、フォトレジストと蝕刻技術により形成することができるし、また、フォトポリマーを用いて形成することもできる。もっとも、フォトポリマーを用いる手法は工程数が多くてコストも大きいので、基板を射出成形する際にグループやピットを同時に形成する手法を採用するのが望ましい。この際に使用する樹脂としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂等が好ましい。

【0023】基板の形状及び寸法は、本発明の光記録媒体の種別毎に定められている規格によって決定される。たとえば、5.25インチの光記録媒体の基板であるときには、厚さ1.2mm、外径130mm、内径15mmである。

【0024】(2) 光記録膜の層構成

この発明においては、基板の表面に光記録膜が形成される。この光記録膜は、記録光を吸収する記録層を含む多

層構造を有する。この光記録膜は、記録層が基板の表面に直接に接するようになっている多層構造を有していても良いのであるが、通常は、基板の表面に形成された下地層に接するように、光記録膜中の記録層が形成される。光記録膜においては通常、記録層の表面に保護層が形成される。また、再生光の反射効率を向上させるために、反射層を記録層と保護層との間に設けても良く、反射効率を改善するために記録層と反射層との間に誘電体層を形成することもある。なお、光記録膜とは反対側の基板表面には、基板への傷を防止し光記録媒体の信頼性を向上させるために、保護層を形成することが望ましい。以下層構成について詳述する。

【0025】-記録層-

記録層は、常温で固体であり、分解温度が300°C以下、好ましくは200°C以下、更に好ましくは100~200°Cである、銅、白金、金、鉛、クロム、モリブデンまたは鉄の硫化物、酸化物、及び金属カルボニルからなる群から選択される少なくとも一種を用いて形成される。

【0026】これら特定化合物の具体例として、CuS (分解温度；20°C)、PtS<sub>2</sub> (分解温度；225°C)、AuS<sub>2</sub> (分解温度；240°C)、β-PbO<sub>2</sub> (分解温度；290°C)、Au<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (分解温度；197°C)、AuS (分解温度；140°C)、Cr(CO)<sub>6</sub> (分解温度；160°C)、Mo(CO)<sub>6</sub> (分解温度；150°C)、Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (分解温度；100°C)、Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (分解温度；140°C)などを挙げることができる。

【0027】この記録層には、光の吸収効率を改善するために、適宜に着色剤が含有されていても良い。着色剤として、たとえば1,3,3',1',3',3'ーへキサメチルインドリノトリカルボシアニン、テトラ(t-オクチル)ナフタロシアニンバナジル、ヘキサデカ(t-オクチルチオフェニル)フタロシアニン銅等を挙げることができる。

【0028】記録層の厚みは通常、200~3,000Å、好ましくは500~2,000Åである。

【0029】-下地層及び保護層-

下地層及び保護層を形成する物質は、無機材料であっても有機材料であっても良いが、記録光及び再生光に対して透明であるという基本特性を有することが必要である。更に再生光に対する透過率は、65%以上であり、特に75%以上であり、さらには85%以上であることが望ましい。

【0030】このような基本特性を満たす無機材料としては、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>X</sub> (ただし、Xは0.80~1.99)、InO、SiN、SiON<sub>X</sub> (ただし、Xは0.10~1.00)、AlN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ITO等を挙げることができる。

【0031】有機材料としては、有機ポリマー及び有機

シリコン等を挙げることができる。有機ポリマーとしては、ポリメチルメタアクリレート、ポリn-ブチルメタアクリレート、ポリイソブチルメタアクリレート、及びポリアクリル酸等のアクリル系樹脂、ポリビニルプロピオネート、ポリビニルブチレート、ポリ酢酸ビニル等のビニルエステル類、ポリビニルアルコール、ポリアリルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリN、N-ジメチルアクリルアミド、ポリメチルビニルエーテル、ポリエチルビニルエーテル、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリ-2-ビニルビリジン、ポリ-4-ビニルビリジン、ポリN-ビニルビロドン、トレジンF-30（帝国化学株式会社製）、ポリ無水マレイン酸、エチルセルロース、ニトロセルロース等の極性の高い溶媒に可溶な有機ポリマー及びポリステアリン酸ビニル、ポリラウリル酸ビニル等の極性の低い溶媒に可溶な有機製ポリマー等を挙げることができる。

【0032】また有機シリコンとしては、トリアルキルシラン、トリアルコキシシラン、シロキサン系ポリマー等を挙げることができる。商業的に入手可能な有機シリコンとしては、Siコート2（大八化学工業所株式会社製）、Siコート801（大八化学工業所株式会社製）等を挙げることができる。

【0033】好ましい他の態様としてこの下地層及び保護層を、紫外線硬化性樹脂のような硬化性樹脂を用いて形成することもできる。

【0034】硬化性樹脂としては、ラジカル重合型の硬化性樹脂が好ましく、たとえばトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリートルトリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等の3官能以上のモノマー、ネオベンチルグリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート等の2官能モノマー、エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等の单官能モノマーの一種または二種以上の混合物にベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、メチルベンゾイルフォルメート等の光開始剤や増感剤を加えた組成物を挙げることができる。またこの外にも、上記モノマーの一種または二種以上の混合物にウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート等のオリゴマーを加えた組成物を硬化性樹脂として使用することができる。中でもテトラヒドロフルフリルアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のモノマーに光開始剤や増感剤を加えた組成物が硬化性樹脂として好ましい。

【0035】この有機材料を用いた保護層中には帶電防止のために各種の界面活性剤や導電性粒子を含有させることもできる。

【0036】下地層の厚みは通常0.002~500μmであり、保護層の厚みは通常、8μm以上、好ましくは10~30μmである。

【0037】また上記組成の保護層を、記録層を設けた基板の表面とは反対側の表面に設けるときには、その保護層の厚みは通常、2μm以上、好ましくは4~10μmである。

#### 【0038】-誘電体層-

誘電体層は、SiO<sub>x</sub>（ただし、Xは0.80~2.00）、SiN<sub>x</sub>（ただし、Xは0.80~2.00）、SiON<sub>x</sub>（ただし、Xは0.10~1.00）、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnN<sub>x</sub>（ただし、Xは0.6~1.5）、ZnSなどの酸化物、窒化物、硫化物などの誘電体を用いて形成することができる。これらの中でも、光学的特性、保護機能などの観点から、Siの窒化物、Alの窒化物もしくはこれらの混合物が好ましい。

【0039】誘電体層の厚みは通常、800~1,300Åである。

#### 【0040】-反射層-

反射層は、記録光及び再生光の反射効率が良ければ特に問題がなく、たとえば、Au、Ag、Cu、Al、In、Pt、Cr、Niなどの一種またはこれらの合金で薄膜状に形成される。反射層の厚みは通常、300~600Åである。

#### 【0041】(3) 光記録媒体の製造

光記録媒体は、基板の表面に光記録膜が形成される。光記録膜の形成として、記録層、反射層、無機材料を使用した保護層それぞれは、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法等のドライコティング法の中から適宜に、素材の種類に応じて選択することにより形成することができる。有機材料を使用した保護層は、上記各種の手法の外に、スピンドルティング法などのウェットコティング法によっても形成することができ、生産性の観点よりすると、スピンドルティング法などのウェットコティング法が好ましい。

#### 【0042】(4) 光記録媒体の記録再生

この発明に光記録媒体は、レーザービームを照射することにより記録層を形成する化合物が化学的に分解し、照射部分の表面が変質ないし変形することにより信号を記録することができ、この表面の変質または変形により反射率が低下することから未記録部分との反射率の相違から信号を再生することができる。

#### 【0043】

##### 【実施例】

（実施例1）射出成形により鏡面部、片側に深さ100nm、底幅60nmのU字状の案内溝及びセクターマーク、VFOマーク等のプレピットを有する厚さ1.2mm、外径130mm、内径（センターホール径）15mmのポリカーボネート製の基板の案内溝のある面に、マグネットロンスパッタリング法により、誘電体層として2,250ÅのSiO<sub>2</sub>の薄膜を形成し、その上にCuSからなる厚み Åの光記録層をマグネットロンスパッタリング法により形成し、その上に反射層としてAl

-Ta (Ta 15 at%) の薄膜を 1, 000 Å の厚みでマグネットロンスパッタリング法により形成し、その後、紫外線硬化性樹脂（大日本インキ化（株）製、#SD-17）をスピンドルコート法により 3, 000 rpm の条件で塗布し、高圧水銀灯を用いて 100 mW/cm<sup>2</sup>、露光時間 1 分の条件にて紫外線を照射して前記紫外線硬化性樹脂を硬化させることにより 8 μm の保護層を形成して、これによって光記録媒体を製造した。

【0044】この光記録媒体の反射率をドライブにかけて測定した。このときの回転数は 900 RPM、測定光としては半導体レーザー（波長； 830 nm）を用い、出力 1.5 mW とした。

【0045】この光記録媒体に、書き込みパワー 7.5 mW（線速度 1.4 m/sec）のレーザービームで信号を記録し、読み取りパワー 0.5 mW のレーザービームで繰り返して 10<sup>7</sup> 回の読み出しを行い、出力の低下を測定した。また、この光記録媒体に 720 kHz の信号を記録した後に、エンベロープを測定し、80°C/80%RH の条件で 1,000 時間保存した後に、再度エンベロープを測定し、初期値と比較した。評価結果を表 1 に示した。

【0046】（実施例 2）実施例 1 における光記録層の代わりに PtO<sub>2</sub> からなる厚み 800 Å の光記録層を形成した外は前記実施例 1 と同様にして光記録媒体を製造した。

【0047】この光記録媒体につき前記実施例 1 と同様\*

\*にして反射率、出力低下、エンベロープの出力低下を測定した。評価結果を表 1 に示した。

【0048】（実施例 3）実施例 1 における光記録層の代わりに、Cr (CO)<sub>2</sub> 2 g と有機色素 0.1 g とを 100 g のベンゼン／エチルエーテル混合溶媒（1 対 1 の混合割合）に溶解し、スピンドルコート法で 2,000 rpm の条件で塗布することにより厚み 700 Å の記録層を形成した外は前記実施例 1 と同様にして光記録媒体を製造した。

【0049】この光記録媒体につき前記実施例 1 と同様にして反射率、出力低下、エンベロープの出力低下を測定した。評価結果を表 1 に示した。

【0050】（比較例 1）実施例 1 における記録層の代わりに、1,3,3,1',3',3' -ヘキサイメチルインドリノトリカルボシアニン、ビス (3,4,6-トリクロロ-1,2-ジチオゲノレート) ニッケル (II) を 10:1 の割合で混合した混合物 2.2 g を取り、100 g のエタノールに溶解してスピンドルコート法で 2,000 rpm の条件で塗布することにより記録層を形成した外は、前記実施例 1 と同様に実施して光記録媒体を製造した。

【0051】前記実施例 1 と同様にして評価し、その結果を表 1 に示した。

【0052】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
反射率	72	69	75	71
出力低下 (%)	1.0	0.5	3.0	10.2
出力低下 (エンペ %)	5.0	3.5	3.0	12.5

【0053】表 1 に示されるように、実施例 1～3 における光記録媒体は、いずれも 70% 程度の反射率を有しており、CD ドライブに必要とされる反射率の条件を満足している。また、比較例 1 の色素系の光記録媒体では、繰り返しの読み出しによる出力低下、高温、高湿による出力低下が共に 10% 以上で大きいものであり、これに対してこの発明の光記録媒体ではいずれも 5% 以下

と著しく改善されている。

【0054】

【発明の効果】この発明によると長期に渡る保存の後においても信号が劣化せず、しかも繰り返しの読み出しによっても信号の劣化のない光記録媒体を提供することができる。